

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Илькаевой Марины Викторовны "Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Новые высокоэффективные фотокаталитические материалы, способные обезвреживать органические токсичные соединения, используемые так же для конверсии горючих газов и жидкостей, в технологии получения биотоплива без преувеличения являются современным трендом экологической химии. Однако низкая эффективность фотохимических процессов, инициируемых традиционными катализаторами, препятствует широкому применению материалов данного типа. В связи с этим, существует необходимость модифицирования фотокатализаторов на основе диоксида титана и одним из методов достижения цели является получение смешанных оксидов. Среди наиболее перспективных методов получения оксидных материалов из неорганических прекурсоров можно выделить золь-гель метод и гидротермальный синтез. На основании вышеизложенного можно заключить, что тема диссертационного исследования Илькаевой М. В., безусловно, является актуальной.

Рассматриваемая диссертация состоит из введения, трёх глав, пяти выводов в виде заключения, списка использованных источников из 239 наименований, содержит 144 страницы текста, включая 44 рисунка и 8 таблиц.

Во введении кратко излагаются основные предпосылки для постановки темы исследования, обосновывается актуальность работы, представляется научная новизна и практическая значимость, информация о структуре работы.

В первой главе проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах смешанных  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  - оксидных систем. Показана актуальность получения материалов подобного типа. Проведен обзор основных методов получения смешанных оксидов, включающих гидролитические, негидролитические и сольвотермальные методы, их преимущества и недостатки. Приведено сравнение механизмов образования оксидных фаз из водорастворимых и других прекурсоров. Проанализированы имеющиеся в научной литературе методы исследования оксидных материалов. Рассмотрены теоретические аспекты процесса фотокатализа и прикладное применение фотокатализаторов для очистки водных сред. В конце первой главы сформулирована цель и задачи работы.

Во второй главе представлены методики проведения экспериментов и обработки результатов. Описаны физико-химические методы анализа образцов. Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449 F1. Рентгенофазовый анализ проводили при помощи рентгеновских дифрактометров Pan Analytical X'Pert Philips и Rigaku Ultima IV, ЯМР - исследования - на спектрометре Bruker Avance III 400WB. Элементный состав поверхности и энергии связи Si, Ti и O в чистом диоксиде титана и в смешанном  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  измеряли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), используя систему SPECS, оснащенную детектором Hemispherical Phoibos. ИК спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27. УФ спектры диффузного отражения получали спектрометре Shimadzu UV-2700 с использованием приставки «интегрирующая сфера». Электронно-микроскопическое исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F.

В третьей главе изложены результаты исследования процесса образования оксидных фаз из прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот и изучение их фотокаталитической активности в процессе разложения красителя метиленового синего. Впервые было обнаружено, что осаждённые гидрогели на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  могут быть растворены в водном растворе пероксида водорода. Показано, что полученный композитный материал  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  обладает рядом важных свойств, таких как наличие связей Si–O–Ti в своей структуре, высокой удельной поверхности, наличием чистой фазы анатаза  $\text{TiO}_2$  без примесей фазы рутила. Фаза анатаза в композитном оксиде представлена кристаллами небольшого размера (5 нм), по причине подавления диоксидом кремния роста и агрегации  $\text{TiO}_2$  в большие кристаллы. Предложено возможное объяснение растворению композитного гидрогеля в перекиси водорода.

На основании результатов ИК, ТГ/ДСК и рентгенофазового исследований, установлено, что присутствие пероксо-групп сдерживает формирование кристаллической фазы  $\text{TiO}_2$  из аморфной в матрице  $\text{SiO}_2$ .

Обнаружено, что фотокаталитическая активность синтезированных смешанных оксидов в реакции разложения метиленового синего выше, чем у чистого диоксида титана и коммерческого катализатора Evonik P25.

Установлено, что высокая фотокаталитическая активность смешанного оксида является следствием низкой степени внедрения атомов титана в матрицу диоксида кремния, значительным размером кристаллов анатаза и наличием слабоконденсированных фрагментов кремнезёма на его поверхности,

которые позволяют удерживать органический субстрат вблизи фотокаталитически активных частиц  $\text{TiO}_2$ .

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, из них 3 из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также 1 патент. Основные результаты работы представлены и обсуждены на 6 международных и всероссийских конференциях.

### **Вопросы и замечания по работе**

1. При исследовании процессов формирования диоксида титана модификации анатаз, в работе, по мнению оппонента, не было уделено должного внимания изменению структуры прекурсоров при дегидратации и дегидроксилировании. Кроме того не совсем понятна позиция автора по вопросу о том, может ли входить «связанная вода» в кристаллическую структуру промежуточных фаз (интервал температур 200 -500°С) и собственно анатаза?
2. Вывод автора о том, что «рост частиц  $\text{TiO}_2$  в процессе синтеза композитного оксида сдерживается из-за ингибирования диффузии сформированных зародышей кристаллов в полимеризованной аморфной матрице  $\text{SiO}_2$ » нуждается в пояснении (§ 3.1, стр.73). Так, в рамках традиционных представлений о росте кристаллов, например по механизму растворения – конденсации Кюри, речь идет, прежде всего, о диффузии кристаллообразующего вещества к зародышам новой фазы, в то время как диффузионная подвижность самих зародышей процесс менее вероятный при данных температурах. Что думает автор по этому поводу?
3. При определении размера кристаллов оксидных соединений титана IV методом Селякова – Шерера не приводится погрешность определения, поэтому значения приводимые, например в таблице 3 на стр. 70, равные 9,5; 17,0; 5,1 нм требуют комментариев автора.
4. Следует отметить не самый удачный подход автора к маркировке исследуемых образцов. В тексте диссертации отсутствует способ их расшифровки, следовало бы привести его хотя бы в виде таблицы или текста, озаглавленного например как «Условные обозначения и сокращения, принятые в работе». Кроме того, в §3.3.1, табл. 5, вообще появляются образцы с новой маркировкой, без предыстории их получения. Все это затрудняет чтение диссертации.

Сделанные замечания существенно не влияют на практическую и научную и ценность результатов проведенных исследований и носят характер пожеланий. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, представляет научный интерес в области физической химии, а также практический интерес в сфере экологии. Содержание диссертации достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат отражает основные результаты диссертационной работы.

Таким образом, представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Илькаева Марина Викторовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
зав. кафедрой химической технологии  
и вычислительной химии ФБГОУ ВПО  
"Челябинский государственный университет"

А.В. Толчев

Толчев Александр Васильевич, Email: tolchev@is74.ru.,  
тел.: 9026062988, Челябинск, пр. Победы, 335-449.



Подпись *Илькаева М.В.*  
удостоверяю *И. Премор Е.И.*  
*специалист*  
*по кадрам*  
*07.12.2015*